مطالعه تاثیر نوع و مقدار کاتالیست بر روند تبلور، خلوص و مورفولوژی ذرات مولایت تهیه شده به روش سل – ژل*

مقاله پژوهشی

سید مرتضی حسینی حسین آباد[۱]   فائزه درویشیان حقیقی[۲]   سحر ملازاده بیدختی[۳]   علیرضا کیانی رشید[٤]

چکیده

در پژوهش حاضر، تاثیر مقدار و نوع کاتالیست بر روند تبلور فازی سیستم Al_2O_3-SiO_2 مورد بررسی قرار گرفت. به منظور فرآوری ذرات از روش سل – ژل استفاده شد. ترکیب انتخاب شده جهت بررسی روند تبلور ترکیب شیمیایی مولایت استوکیومتری و یا $3Al_2O_3$-$2SiO_2$ بود. سل ابتدایی با استفاده از آلومینیوم نیترات نوناهیدرات (ANN)، تترااتیل اورتوسیلیکات(TEOS)، آب و اتانول تهیه گردید. ژل حاصل از این سل، ابتدا خشک شده و سپس با برنامه عملیات حرارتی خاص در بازه دمایی ۹۰۰ الی ۱۵۵۰ درجه سانتی گراد مورد گرمایش قرار گرفت. به منظور تعیین نوع واکنش‌هایی که با افزایش دما در نمونه‌ها اتفاق می‌افتد، آنالیز حرارتی افتراقی (DSC/TG) انجام‌شد. آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) نیز با هدف تعیین تبلور فازی و یا ساختار آمورف ذرات انجام گرفت. مورفولوژی فازهای متبلور شده نیز توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی گردید. نتایج آنالیز XRD نشان داد که مولایت تک فاز تنها در حضور مقادیر بهینه ای از کاتالیزور اسیدی یا بازی متبلور شده است. تصویربرداری توسط میکروسکوپ SEM نیز نشان داد نمونه‌های فرآوری شده در pH اسیدی مورفولوژی صفحه ای دارند در حالی‌که فرآوری در محیط بازی، منجر به تشکیل ذراتی با مورفولوژی کروی گردید. علاوه براین، نتایج به دست آمده نشان داد که نوع و مقدار کاتالیست، تاثیر قابل توجهی بر شروع روند تبلور فاز مولایت دارد.

واژه‌های کلیدی سل-ژل، مولایت، کاتالیست.

Characterization of the Effect of Type and Amount of Acid and Base Catalyst on the Crystallization and Morphology of Mullite Particles Synthesized by the Sol - Gel Method

S. M. Hosseini Hosseinabad   F. Darvishian Haghighi,   S. Mollazadeh Beidokhti
A.R. Kiani Rashid

Abstract

The current study aims to investigate the effect of the type and amount of acid and base catalyst on the microstructural properties of mullite phase particles prepared by the sol-gel method (3Al2O3-2SiO2). Nona-hydrated aluminum nitrate (ANN), Tetraethyl orthosilicate (TEOS), ethanol, and water were used as starting materials. After the precise preparation method, obtained gels were dried in an inert atmosphere and heated with specific heat treatment (cycles or temperatures). DSC analysis was used to identify the proper (crystallization temperature of the particles). X-ray diffraction pattern (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) analyses were utilized to investigate the phase crystallization and morphology of the created phases, respectively. XRD analysis showed that mullite is crystallized in all samples with acidic or basic catalyst. However, based on the results, single-phase mullite crystallized only in the presence of the optimal amount of acidic or basic catalyst. According to the SEM results, the samples synthesized at acidic pH had plate-like morphology, while basic samples had spherical morphology. Furthermore, increasing the concentrations of the catalysts did not affect the morphology of the particles. However, the type and the concentration of the catalyst had an impressive effect on the crystallization of the mullite phase.

Key words Sol-gel, Mullite, Catalyst.

* تاریخ دریافت مقاله ۰۰/٤/۵ و تاریخ پذیرش آن ۰۰/٦/۲۹ می‌باشد.

(۱) فارغ‌التحصیل کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد ، دانشگاه صنعتی شریف

(۲) فارغ التحصیل کارشناسی ارشد، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

(۳) استادیار، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی **مشهد**

Email: Mollazadeh.b@um.ac.ir

(٤) استاد گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی دانشگاه فردوسی مشهد

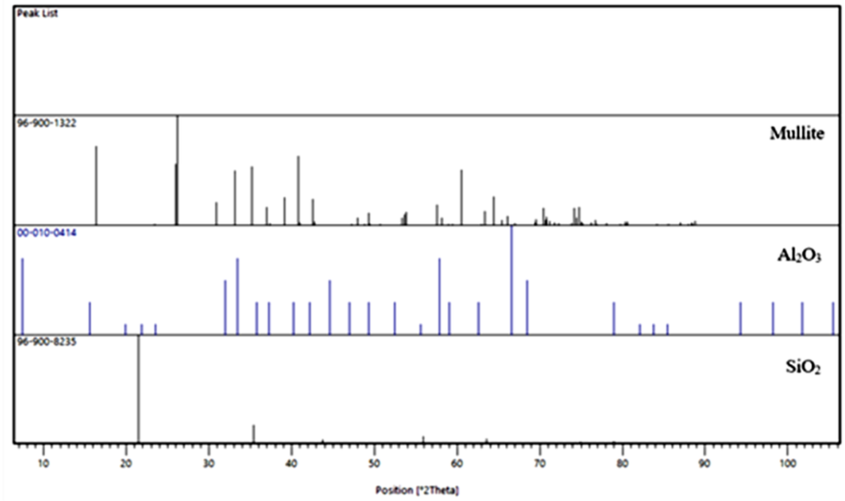
DOI: 10.22067/jmme.2021.71179.1018

مقدمه

سرامیک های دما بالا با خواص فیزیکی و مکانیکی مناسب، به عنوان موادی پیشرفته در علوم و تکنولوژی مورد استفاده قرار می‌گیرند. چنین تقاضایی مسیرهای نوینی جهت سنتز مواد با خلوص بالا از مواد غیرآلی را به روی ما می‌گشاید. مولایت ($3Al_2O_3.2SiO_2$) یکی از مهمترین اکسیدهای دما بالاست که تشکیل آن به صورت طبیعی نیازمند درجه حرارت بالا و فشار پایین می‌باشد. به همین جهت به ندرت در طبیعت یافت می‌شود[1]. مولایت متعلق به خانواده آلومینوسیلیکات و یک ساختار اصلاح شده از سیلیمانیت ($Al_2O_3.SiO_2$) توصیف می‌شود[2]. علاوه بر ساختمان پایدار مولایت یعنی ساختار اورتورومبیک، این ماده به شکل نیمه پایدار تتراگونال کاذب نیز یافت می‌شود[3]. مولایت تنها ترکیب پایدار در سیستم آلومینا – سیلیس در دمای اتاق می‌باشد و به دلیل ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مطلوب از قبیل استحکام، مقاومت در برابر خزش، مقاومت به شوک حرارتی، ضریب انبساط حرارتی کم، پایداری شیمیایی خوب، رسانایی حرارتی و مقدار ثابت دی‌الکتریک پایین و مقاومت به خوردگی مناسب در مقابل اسیدها، محلول‌های قلیایی و گازهای خورنده، یکی از شاخص‌ترین مواد برای مصرف در دمای بالا محسوب می‌شود[6-4]از این رو به سبب خواص منحصر به فرد مولایت، کاربردهای تکنولوژیکی و مهندسی متنوعی از قبیل ساخت کامپوزیت‌ها و بدنه‌های مولایتی، کاربرد در سیستم‌ها و پوشش‌های محافظتی نظیر کاربرد در محفظه احتراق موتور هواپیما[9-7]، آستر محافظ حرارتی کوره و لوله‌ها[7]، پنجره‌های مادون قرمز و سرامیک-های شفاف مولایتی در کاربردهای اپتیکی[10,11] ، کاربرد در صنایع الکترونیک[12] و بایومواد و پوشش‌های بیولوژیکی[13] را دارا می‌باشد. به همین سبب دسترسی به مولایت خالص از اهداف مهم در علم سرامیک به شمار می‌رود و می‌بایست روشی برای فرآوری این ماده اتخاذ گردد که بازدهی مناسب همراه با ترکیب فازی یکنواخت را به همراه داشته باشد. روش های متنوعی برای فرآوری مولایت وجود دارد که به سه دسته کلی می‌توان اشاره نمود:

۱) مولایت زینتری ۲) مولایت حاصل از ذوب مواد اولیه ۳) مولایت شیمیایی (مولایت با خلوص بالا). مولایت در حالت عادی از طریق زینتر فرآوری می‌شود و به مولایت زینتری معروف است. اصطلاح زینتر در اینجا به معنای فرآوری مولایت به کمک واکنش‌های کنترل‌شده نفوذ حالت جامد می‌باشد. اکسیدها، هیدروکسیدها، نمک‌ها و سیلیکات‌ها به عنوان مواد اولیه در این روش استفاده می‌شوند. در این روش فرآوری، تشکیل مولایت طی وقوع واکنش‌های جامد–جامد در مواد اولیه و توسط نفوذ داخلی اتم‌های آلومینیوم، سیلیکن و اکسیژن رخ می‌دهد. به دلیل وابسته بودن مکانیزم تشکیل مولایت به نفوذ، استفاده از ذرات ریزتر و اختلاط بهتر ذرات، سبب تسهیل تشکیل مولایت می‌گردد. با این‌وجود، به دلیل ابعاد میکرومتری پیش‌ماده‌های آلومینا و سیلیکا در این روش و نیز وجود ضرایب نفوذ مرزدانه‌ای کم معمولا دمای فرآوری مولایت به روش زینتر بسیار بالا می‌باشد. به عنوان مثال، هنگامی‌که اندازه ذرات کوارتز و α-Al_2O_3 (پیش‌ماده‌های مورد نیاز تشکیل مولایت) به ترتیب کم‌تر از ۲ و ۰,۵ میکرون باشد، به دمایی بالاتر از°C ۱۴۰۰ برای فرآوری نیاز است. همچنین نوع دیگری از مولایت به دمای فرآوری در محدوده ۱۶۰۰–۱۷۰۰ °C نیاز دارد.

در فرآوری مولایت به روش ذوبی نیز مواد اولیه در یک کوره الکتریکی و در دمایی بالاتراز°C۲۰۰۰ قرار داده می-شوند. آلومینیوم‌سیلیکات به دست‌آمده از این روش به قالب-های شمش منتقل و در دمای محیط سرد می‌شود. در فرآوری مولایت به روش ذوبی نیز مواد اولیه در یک کوره الکتریکی و در دمایی بالاتر ۲۰۰۰°C قرار داده می‌شوند. یکی از روش-های مطلوب به منظور کاهش دمای مورد نیاز برای تشکیل فاز مولایت، به کاربردن سیستم‌هایی است که در آن‌ها آلومینیوم و سیلیسیم به صورت اتمی ترکیب می‌شوند. در واقع زمانی‌که مولایت توسط روش‌های فرآوری پیشرفته مانند سل‌ژل، رسوب شیمیایی بخار (CVD)، و... تهیه می-شود، مولایت از طریق روش مولایت شیمیایی حاصل شده است. طی روش‌های یادشده، یون‌های Al^{3+} و Si^{4+} در محدوده اتمی ترکیب می‌شوند. از مهمترین روش‌های سنتز مولایت به روش شیمیایی، می‌توان به روش‌های ترسیب، اسپری گرمایی، روش هیدرولیز، نشاندن بخار شیمیایی (CVD)، روش خود احتراقی و روش سل ژل اشاره نمود. هر روش، ویژگی های خاص خود را داراست که متناسب با کاربرد و مقدار خلوص محصولات نهایی به کار بردن آن توجیه می‌شود[18-14].



شکل ۱ کارت های مرجع مربوط به نمونه های مولایت، اکسید آلومینیوم و اکسید سیلیسیوم.

سل ژل یکی از روش‌های شیمیایی تهیه این ماده با امکان کنترل دقیق ترکیب شیمیایی است که به منظور تهیه ژل‌های تک فازی و دوفازی برای تولید نانو پودرهای سرامیکی با خلوص بالا، مزایایی از قبیل امکان به دست آوردن ترکیب شیمیایی همگن، کنترل راحت‌تر و دقیق‌تر ساختار مواد با امکان تنظیم متغیرها در مرحله تشکیل سل و شبکه، افزایش سرعت واکنش به علت همگنی بسیار خوب در توزیع اجزای سازنده و در نتیجه سنتز در دمای پایین، راندمان تولید بسیار بالا، سرمایه گذاری کم و در عین حال کیفیت بالای محصول را دارا می‌باشد[19]. یکی از محدودیت هایی این روش جدایش بین ذرات می‌باشد. برای جلوگیری از اثرات جدایش در محلول بایستی سرعت هیدرولیز و تراکم تحت کنترل باشد. به عنوان مثال سرعت هیدرولیز را می توان با میزان آب در مراحل اولیه هیدرولیز کنترل کرد. علاوه بر کنترل غلظت‌های واکنش می‌توان سرعت هیدرولیز و تراکم را با اضافه کردن اسید یا باز تغییر داد. به عنوان مثال، واکنش تراکمی بین گروه‌های سیلانول، با افزایش pH محلول، شدیدا افزایش می‌یابد. نوع پیش ماده‌های مورد استفاده برای سنتز مولایت، نقشی کلیدی در ویژگی‌های شکلی و مورفولوژی، سایش‌پذیری و خواص نهایی محصول دارد[18]. در فرآیند سل ژل، مواد اولیه در مقیاس نانو به طور کاملا یکنواخت با هم مخلوط می‌گردند. این موضوع باعث همگنی بسیار مطلوب در توزیع اجزاء سازنده در مقیاس اتمی برای تولید ژل تک فاز می‌شود. به دلیل درجه بالای همگنی پیش ماده، دمای لازم برای تشکیل مولایت در این روش بین ۱۱۰۰ تا۱۲۵۰ درجه سانتی گراد می‌باشد[20,21] که نسبت به روش مخلوط پودرها، دمای فرآوری پایین تری دارد. ژل دوفازی با این روش برای نخستین بار توسط هافتمن و همکاران تهیه گردید[17]. امروزه به منظور فرآوری این ماده از ترکیب منابع سیلیس و آلومینیوم متفاوتی نظیر تترااتیل اورتوسیلیکات و آلومینیوم نیترات،[22-24] تئوس و اتیل استات آلومینیوم[22] کلوئید سیلیس و آلومینیوم نیترات[25]، کلوئید سیلیس و بوهمیت[26]، تترامتیل اورتوسیلیکات و آلومینیوم نیترات که با مقادیر آلومینای مختلف جهت حصول ژل‌های دوفازی استفاده گردیده است [27] و انواع نیترات‌ها، سولفات‌ها، کلریدها و آلکوکسیدهای آلومینیوم همراه با انواع کلریدها ، استات‌ها و آلکوکسیدهای سیلیسیم استفاده می‌گردد. فرآوری مولایت به روش سل ژل علاوه بر نوع مواد اولیه به کار رفته، به عوامل مختلفی از جمله مقدار، هموژنیته و pH مواداولیه، نوع و مقدار کاتالیست به کار رفته، سرعت هیدرولیز و تراکم، مدت زمان پیرسازی و خشک شدن، برنامه عملیات حرارتی اعمال شده، دمای تشکیل مولایت و غیره بستگی دارد[25,28,29]. همان‌طور که گفته شد یکی از مهم‌ترین مواردی که در فرآوری ذرات حاوی مولایت به روش سل ژل ، بایستی توجه نمود میزان pH فرآیند است. تغییرات pH در فرآیند سل ژل بسیار حائز اهمیت است و می‌تواند منجر

به تغییر خواص فیزیکی و شیمیایی ذرات شود. درحالی‌که تاکنون، مقادیر اسید یا باز استفاده شده، ثابت یا متغیر بودن pH و این که pH تا چه مرحله‌ای از فرآیند ثابت بوده، مورد بررسی قرار نگرفته است.

معمولا دمای تشکیل مولایت بالاتر از ۱۵۰۰ درجه سانتی گراد می‌باشد. تلاش‌های بسیاری توسط پژوهشگران با هدف کاهش دمای تشکیل مولایت انجام شده است که از این میان می‌توان به کاهش دما تا۱۴۰۰ درجه سانتی گراد با استفاده از هسته‌گذاری در محلول اشاره نمود[30]. همچنین می‌توان به تحقیقاتی که توسط Barseng و همکاران انجام پذیرفت اشاره کرد که ذرات گاما آلومینا با پوششی از سیلیس پوشانده شد و درنهایت دمای زینتر تا ۱۳۰۰درجه سانتی گراد کاهش یافت[31]. پژوهش‌های اخیر نشان داده است که وجود کاتالیست‌های اسیدی و بازی تاثیر قابل توجهی بر مورفولوژی نهایی مولایت به دست آمده از روش سل ژل خواهد داشت. درواقع فرآوری مولایت در محیطی با pH کمتر از ۲، ژلی نسبتا شفاف و یکنواخت همراه با ذراتی با نسبت طول به قطر بزرگ را در دماهای بالای زینتر نشان داد و مورفولوژی ذرات به سمت سوزنی شدن پیش رفت. درحالی که در نمونه‌های فرآوری شده در محیط قلیایی (pH بزرگتر از ۸)، ژل اولیه ماهیتی مات داشت .همچنین با افزایش دمای زینتر، مورفولوژی به دست آمده به سمت میله‌ای و یا توده‌ای شدن پیش رفته و در صورت عدم استفاده از کاتالیست، جدایش در محصول حاصل می‌گردد[4,25]. طبق برخی مطالعات، ممکن است سل‌ها در طول زمان پایدار نباشند و این ناسازگاری در سینتیک هیدرولیز و ناپایداری سل باعث ایجاد مناطق ناهمگن در ژل می‌شود که منجر به تشکیل فاز اسپینل در ۱۰۰۰°Cمی‌شود[4,32,33]. همچنین در طول فرآیند، همگنی شیمیایی محلول می‌تواند تحت تاثیر وجود هیدروکسیل‌های باقیمانده و مواد ارگانیکی نیز قرار بگیرد[39]. عوامل شیمیایی و نمک‌های اضافی و غیر یونی، ویژگی‌های خاصی دارند که منجربه فعل و انفعال بین آلومینوسیلیکات و پیوندهای هیدروژنی پلیمر شده، میزان خلوص و تخلخل را تحت الشعاع قرار داده و می‌تواند ترکیبات همگنی را فراهم آورد[40,41]. براین‌اساس و با توجه به مطالعات صورت گرفته، هدف از تحقیق حاضر، مطالعه تاثیر نوع، مقدار و ثابت یا متغیر بودن کاتالیست‌های اسیدی و بازی بر مورفولوژی و نوع فازهای متبلورشده و درصد خلوص فاز مولایت می‌باشد.

مواد و روش تحقیق

دراین پژوهش از TEOS (MERCK) به عنوان منبع سیلیس، آلومینیوم نیترات نوناهیدراته (MERCK) به عنوان منبع آلومینا، اتانول و آب مقطر به عنوان مواد اولیه و از اسید نیتریک (MERCK) و آمونیوم هیدروکسید (MERCK) به عنوان کاتالیست استفاده گردید. مواد اولیه و مقادیر مورد نیاز برای هر آزمایش در جدول(۱) نشان داده شده است[23].

جدول شماره ۱ مواد اولیه و مقادیر مورد نیاز برای هر آزمایش

نام ماده	مقدار
اتانول	۱۹/۷۳ میلی لیتر
آب	۱۳/۵٤ میلی لیتر
آلومینیوم نیترات نوناهیدراته	۱۰/۱٤ گرم
تترااتیل اورتوسیلیکات	۲ میلی لیتر

برای تهیه سل سیلیس، ابتدا آب مقطر و اتانول به مدت ۲۰ دقیقه به کمک هم زن مغناطیسی مخلوط شدند. سنتز نانوذرات مولایت به روش سل ژل ، طی شش آزمایش انجام پذیرفت. چهار آزمایش نخست مربوط به سنتز مولایت در محیط اسیدی و بازی با نرمالیته ثابت می‌باشد. در آزمایش های مذکور، مقادیر ۰/۱۵ ،۱، ۳ و ۹ سی سی اسید و باز با نرمالیته ۰/۱ و ۱ استفاده گردید. در پایان نیز TEOS به صورت قطره قطره به مخلوط اضافه گردیده و در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد به مدت ۸۰ دقیقه هم زده شد. در آزمایش-های پنجم و ششم، باهدف بررسی تاثیر ثابت یا متغیر بودن pH، پس از افزودن کاتالیست، pH محیط ثابت نگه داشته شد. بدین صورت که برای محیط اسیدی pH صفر و برای محیط بازی pH سیزده درنظر گرفته شده است. لازم به ذکر است که pH مذکور، از ابتدا تا انتهای فرآیند ثابت نگه داشته شد. پس از افزودن کاتالیست، TEOS به صورت قطره قطره در زمان و دمای مذکور اضافه گردید. گفتنی است که در کل فرآیند هیدرولیز TEOS، هم زدن درون یک بشر شیشه ای با درب بسته و به دور از تماس مخلوط با هوا صورت گرفت.

پس از افزودن محلول به سل اولیه، هم زدن تمامی سل تحت شرایط یکسان و در دمای ٦۰ درجه سانتی گراد صورت پذیرفت تا در نهایت سل تبدیل به ژل گردید. عملیات پیرسازی بر روی ژل به دست آمده طی ۱۰ روز انجام شد. خشک کردن ژل‌ها نیز به مدت ۲۲ ساعت انجام پذیرفت تا مایعات اضافی آن خارج شده و ژل خشک (xerogel) به دست آید. به منظور تبلور فاز مولایت در تمام نمونه‌ها، ژل خشک شده تحت عملیات حرارتی با سیکل معین قرار داده شد. بدین ترتیب ژل یادشده با نرخ دمایی ۵ درجه سانتی گراد بر دقیقه، به دمای ٤۰۰ درجه سانتی گراد رسیده و در این دما به مدت ۳ ساعت نگهداری شد. سپس با همان نرخ دمایی به دماهای ۹۰۰، ۱۱۰۰، ۱۲۵۰، ۱۳۵۰ و ۱۵۵۰ درجه سانتی گراد رسیده و به مدت ۳ ساعت دیگر نیز در دماهای یادشده مورد عملیات حرارتی قرار گرفته و در نهایت در کوره خاموش سرد شد.

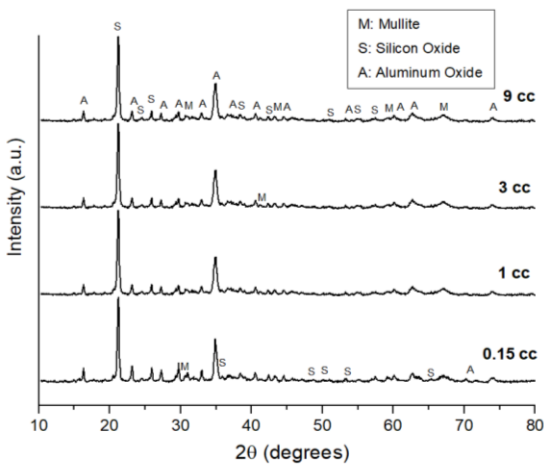
آنالیز XRD به منظور تعیین تبلور فازی و نیز آمورف بودن نمونه‌ها، توسط دستگاه پرتو پراش (PHILIPS X-ray PW1730) Tube:Cu LFF λ=1.540598 Å) انجام شد. آزمون DSC-TGA با هدف تعیین پایداری حرارتی و دمای تغییرات فازی، میزان جذب یا از دست دادن رطوبت و تعیین تغییرات وزنی نمونه ها توسط دستگاه (SETSYS Evolution-1750) انجام گرفت. به منظور بررسی مورفولوژی مولایت پس از عملیات حرارتی نیز از میکروسکوپ الکترونی روبشی (VP1450 LEO- Germany) استفاده گردید.

جدول شماره ۲: نام گذاری نمونه‌ها

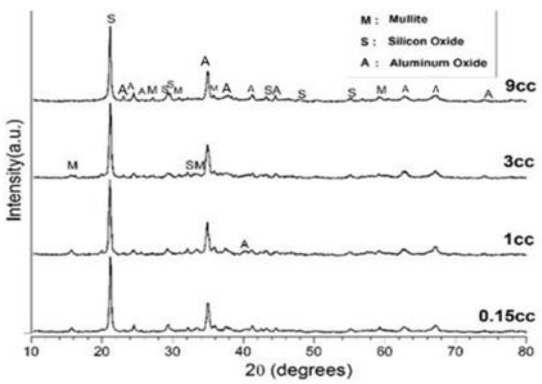
نمونه	شرایط
NA	نمونه سنتز شده در محیط اسیدی یک نرمال
NB	نمونه سنتز شده در محیط بازی یک نرمال
W0	نمونه سنتز شده در محیط اسیدی با pH=0
W13	نمونه سنتز شده در محیط بازی با pH=13

نتایج و بحث

نتایج XRD. ابتدا تاثیر مقدار اسید و باز با نرمالیته های ۰/۱ و ۱ مورد بررسی قرارگرفت. لازم به ذکر است که جهت تسریع در تشکیل مولایت و تماس نزدیک اجزای آلومینا و سیلیس، نمونه های پودری قبل از انجام عملیات حرارتی به صورت قرص درآمدند و سپس عملیات حرارتی بر روی آن ها صورت پذیرفت. اشکال ۱ الی ٤ الگوی پراش اشعه ایکس پودر مولایت حاصل از ژل دوفازی برای مقادیر مختلف اسیدنیتریک و آمونیوم هیدروکسید ۰/۱ و ۱ نرمال را که در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد عملیات حرارتی شده است را نشان می‌دهند. با توجه به دو شکل ۲ و ۳، پیک قوی سیلیس و آلومینا درکنار سایر پیک‌های ضعیف‌تر و جوانه های اولیه مشاهده گردید. همچنین پیک‌های مقادیر مختلف حاصل از پراش اشعه ایکس در نمونه های سنتز شده در محیطی اسیدی با نرمالیته ۰/۱ و ۱ نرمال ، غالبا بر یکدیگر منطبق بوده و تاثیر خاصی بر روند سنتز نداشت.

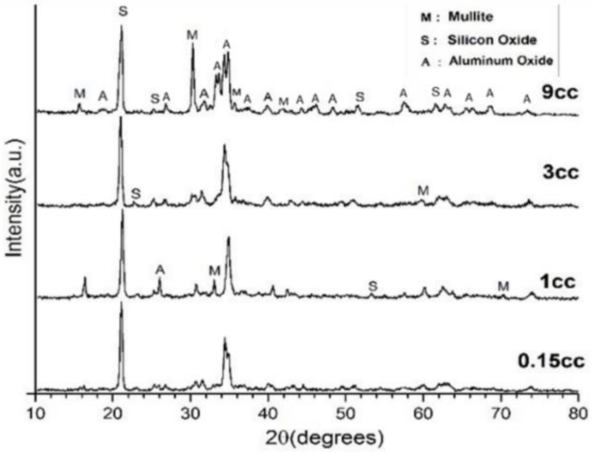


شکل۲ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ۰/۱ نرمال اسید با مقادیر مختلف، عملیات حرارتی شده در دمای ۱۱۰۰درجه‌سانتی‌گراد

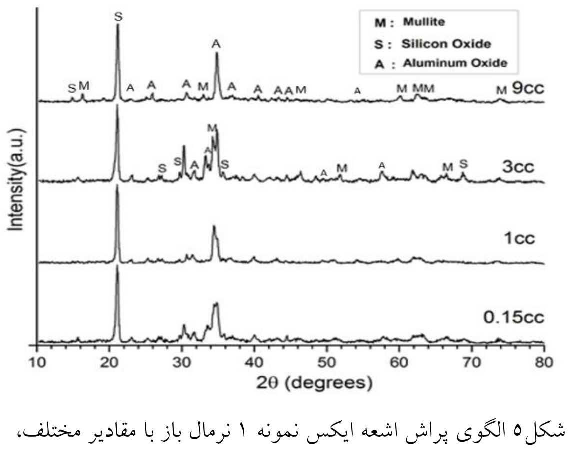


شکل۳ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ۱ نرمال اسید با مقادیر مختلف، عملیات حرارتی شده در دمای ۱۱۰۰درجه‌سانتی‌گراد .

به این معنا که تنها افزودن مقادیر اسید با نرمالیته ثابت در ابتدای واکنش کافی نبوده و می‌بایست این عمل تا انتهای فرآیند ژل شدن نیز ادامه پیدا می‌کرد تا اسید به عنوان کاتالیست به صورت کامل بتواند نقش خود را ایفا کند. با توجه به شکل‌های٤ و٥ در یک نرمالیته خاص، مقادیر متفاوت باز، اثر متفاوتی بر تشکیل فازهای مختلف گذاشته است. به این ترتیب که در شکل ٤ و در نمونه های سنتز شده در محیط قلیایی با نرمالیته ۰/۱، با افزایش مقدار باز، تمایل آلومینا و سیلیس جهت تشکیل فاز مولایت بیشتر شده است.



شکل٤ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ۰/۱ نرمال باز با مقادیر مختلف، عملیات حرارتی شده در دمای ۱۱۰۰درجه‌سانتی‌گراد.



شکل٥ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ۱ نرمال باز با مقادیر مختلف، عملیات حرارتی شده در دمای ۱۱۰۰درجه‌سانتی‌گراد

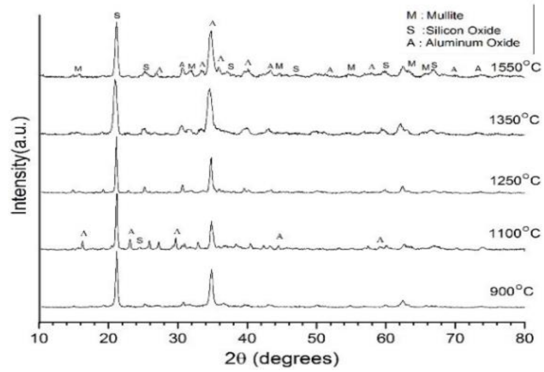
نتایج به دست آمده از آنالیز XRD نمونه مذکور، دو احتمال را بیان می‌کند. احتمال اول این است که پیک‌های چند فاز از جمله فازهای آلومینا و مولایت با یکدیگر در برخی زوایا اختلاف بسیار کمی دارند. بنابراین، پیک های دو فاز یادشده، روی هم افتاده و همپوشانی اتفاق افتاده که به صورت دندانه دار قابل مشاهده است. احتمال دوم است که در این زاویه خاص، احتمال وجود مولایت با ساختار شبکه نیمه‌پایدار تتراگونال وجود دارد. در ادامه فرض براین شد که عدم تشکیل مناسب ذرات مولایت به دلیل عدم تنظیم pH سیستم است. برای دستیابی به ذرات مولایت با خلوص بالاتر می بایست pH در ترکیب ثابت بماند که بدین منظور، سیستمی با pH اسیدی صفر و pH قلیایی سیزده تهیه گردید که pH در کل فرآیند از لحظه هیدرولیز تا اتمام لحظه تراکم ثابت ماند. نمونه های فرآوری شده در محیطی با pH ثابت صفر و سیزده در دماهای ۹۰۰، ۱۱۰۰، ۱۲۵۰، ۱۳۵۰و ۱۵۵۰ درجه‌سانتی‌گراد عملیات حرارتی گردیدند. نتایج تحقیقات گذشته، نشان می‌دهد درصورتی که محلول سیلیکا در شرایط بازی تهیه گردد، واکنش هسته دوست اتم سیلیسیم با رادیکال OH قابل انتظار است. این واکنش مستعد است تا به جای $Si(OR)_4$ توسط $Si(OR)_3OH$ مورد حمله قرار گیرد(R نماینده گروه قلیایی است)[42]. بنابراین براساس واکنش‌های هیدراتاسیون و پلیمریزاسیون زیر، واکنش دوم بر کل واکنش پلیمریزاسیون اول مقدم است و محصول یک ساختار شبکه ای سه بعدی است.

$$Si(OR)_4 + H_2O \rightarrow Si(OR)_3OH \rightarrow \ldots \rightarrow Si(OH)_4$$

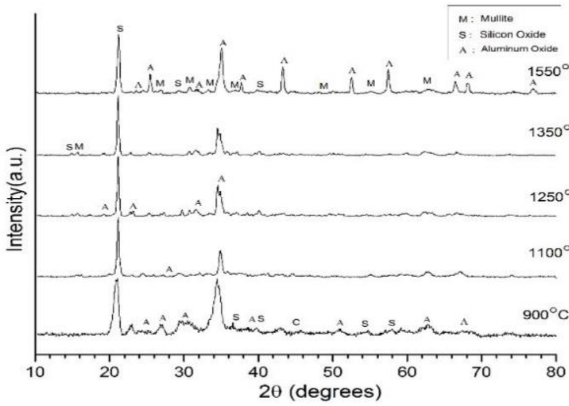
$$Si(OR)_3OH + Si(OR)_3OH \rightarrow (OR)_3Si\text{-}O\text{-}Si(OR)_3 \rightarrow \ldots \rightarrow [\text{-}Si\text{-}O\text{-}Si]_n$$

اما در صورتی که محلول اسیدی باشد، انتظار می‌رود یک واکنش هسته دوست براساس پروتون اتفاق بیفتد. از آنجا که $Si(OR)_4$ نسبت به $Si(OR)_3OH$ دانسیته الکترونی بیشتری در اطراف اتم سیلیسیوم دارد، $Si(OR)_4$ آمادگی بیشتری برای مورد حمله واقع شدن به وسیله OH را داراست. بنابراین واکنش اول بر واکنش دوم مقدم بوده و یک واکنش هیدرولیتیک انجام می شود[4]. شکل‌های (٦ الی٩)، نتایج XRD نمونه‌های حاوی کاتالیست اسیدی و بازی با نرمالیته-های ۰/۱ و ۱ را پس از انجام عملیات حرارتی در دماهای ۹۰۰،۱۱۰۰،۱۲۵۰،۱۳۵۰، ۱۵۵۰ درجه سانتی گراد، نشان می-دهد. جوانه‌های مولایت در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد تشکیل شده و بایستی زمان و دمای کافی در اختیار سیستم قرار گیرد تا پیک‌های ضعیف مولایت شروع به رشد کنند. از طرفی با توجه به شکل‌های(۱۰ و ۱۱) همان طور که انتظار

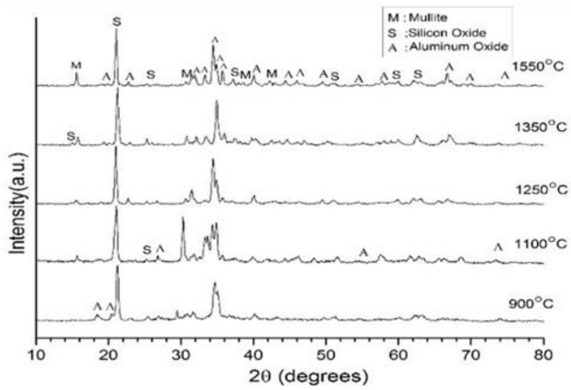
می‌رفت نمونه‌های آمورف ملاحظه گردید به گونه‌ای که تنها چند پیک آمورف آلومینا و سیلیس و پیک‌های ضعیف مولایت قابل مشاهده است.



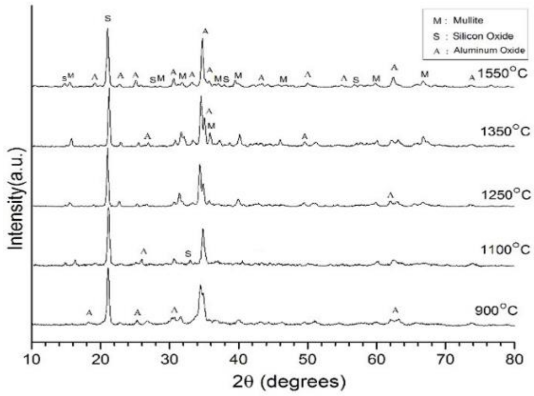
شکل۶ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ۰/۱ نرمال اسیدی عملیات حرارتی شده دردمای ۹۰۰، ۱۱۰۰، ۱۲۵۰۰،۱۳۵۰،۱۵۵۰ درجه‌سانتی‌گراد



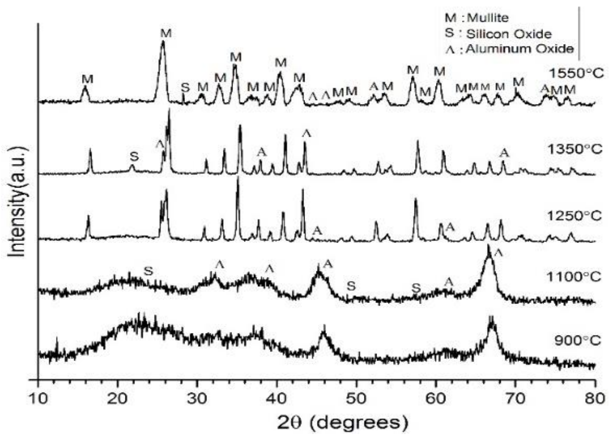
شکل۷ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ۱ نرمال اسیدی عملیات حرارتی شده در دمای ۹۰۰،۱۱۰۰،۱۲۵۰،۱۳۵۰،۱۵۵۰ درجه‌سانتی‌گراد



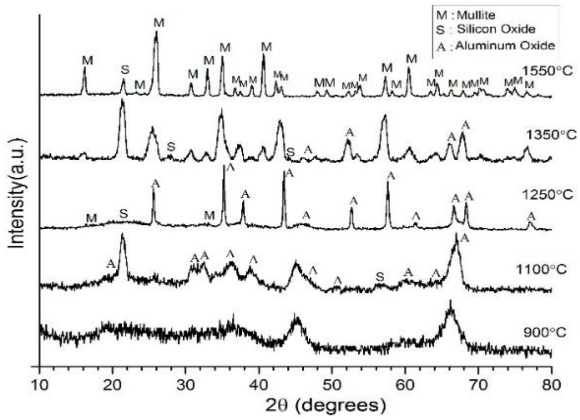
شکل۸ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ۰/۱ نرمال بازی عملیات حرارتی شده در دمای ۹۰۰،۱۱۰۰،۱۲۵۰،۱۳۵۰،۱۵۵۰ درجه سانتی‌گراد



شکل۹ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ۱ نرمال بازی عملیات حرارتی شده در دمای ۹۰۰،۱۱۰۰،۱۲۵۰،۱۳۵۰،۱۵۵۰ درجه سانتی‌گراد



شکل۱۰ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه سنتز شده در pH=0 عملیات حرارتی شده در دمای ۹۰۰،۱۱۰۰،۱۲۵۰،۱۳۵۰،۱۵۵۰ درجه سانتی‌گراد



شکل۱۱ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه سنتز شده درpH=13 عملیات حرارتی شده در دمای ۹۰۰، ۱۱۰۰، ۱۲۵۰،۱۳۵۰،۱۵۵۰ درجه سانتی‌گراد

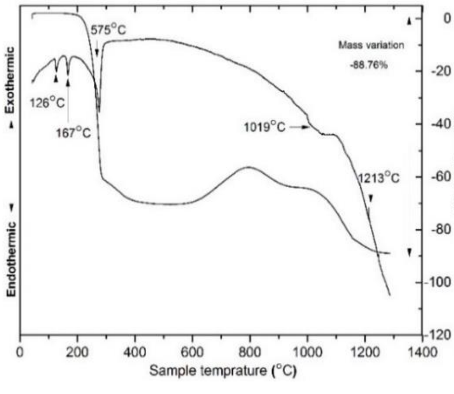
در واقع سیلیس به دلیل ساختار آمورف خود از کریستاله شدن اکسید آلومینیوم جلوگیری می‌کند که در این صورت اکسید آلومینیوم با پیک پهن در الگوی پراش ظاهر می‌شود. در محدوده دمایی ۱۰۰۰-۹۰۰درجه سانتی گراد نمونه‌های سنتز شده در محیطی با pH ثابت عملکرد ضعیف‌تری در مقایسه با نمونه‌های سنتز شده در محیطی با با نرمالیته ثابت داشتند. عدم تشکیل مولایت در نمونه‌های سنتز شده در محیطی با pH ثابت در این دما را می‌توان ناشی از عدم فرصت کافی یا دمای کم برای نفوذ دانست. افزایش دمای عملیات حرارتی، سبب بهبود عملکرد نمونه‌های فرآوری شده در محیطی با pH ثابت نسبت به نمونه‌های فرآوری شده در محیطی با نرمالیته ۰/۱ و شده زیرا فرآیند جوانه‌زنی و رشد برای ذرات مولایت تسهیل گردیده است. با توجه به اشکال ٦ الی ۹، با افزایش دمای عملیات حرارتی پیک‌های کوچک و ناپایدار مولایت که در دمای ۹۰۰ درجه‌سانتی‌گراد مشاهده گردید، درحال از بین رفتن هستند. درواقع با افزایش دما از رشد جوانه‌های اولیه مولایت جلوگیری شده است و فازهای آلومینا و سیلیس جایگزین فاز مولایت شده است. این رخداد باعث مشاهده جدایشی مختصر در سیستم شده است. با تغییر pH اسید یا باز، قدرت یونی محیط واکنش و در نتیجه سرعت هیدرولیز و تراکم تغییر پیدا کرده و پایداری سل نیز دگرگون می‌شود. به طور مثال با توجه به تحقیقات صورت گرفته در حدود pH=۲، پایداری سل یک بیشینه داشته و با افزایش pH کاهش پیدا کرده و در pH حدود ۵-٦ به کمترین مقدار خود می‌رسد اما پایداری سل سیلیس در pH بالاتر از ۷ دوباره افزایش پیدا می‌کند که این شرایط برای نمونه‌های ۰/۱ و ۱ نرمال همواره در حال تغییر است و هرچه واکنش پیش می‌رود نقش کمتری را در فرآیند ایفا می‌کنند[32]. با افزایش دمای عملیات حرارتی از ۹۰۰ تا ۱۲۵۰ درجه سانتی گراد در نمونه‌های فرآوری شده در محیطی با نرمالیته ثابت، کاتالیست نقشی در پیشبرد واکنش نداشته و همچنان پیک‌های مربوط به تبلور فازهای سیلیس و آلومینا و تعدادی پیک ضعیف مولایت در نمونه مشاهده می‌گردد. آلومینا انرژی آزاد تشکیل زیادی داشته و بنابراین انرژی زیادی برای شکست اتصالات آن لازم است. مایعات آلومینوسیلیکاتی همگن اتصالات کووالانت قوی دارند و ورود مولکول‌های آلومینا به داخل ساختمان این مایعات، باعث افزایش انرژی آزاد منفی (انرژی تشکیل) می‌گردد. بنابراین وقتی آلومینا و مایع سیلیکاتی به عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار می‌گیرند با افزایش دما واکنش نفوذ به داخل لایه تعادلی آلومینوسیلیکات در سطح مشترک پیش می‌رود تا اینکه انرژی های اتصالی سیستم به تعادل برسند. در این مقطع مایع آلومینوسیلیکاتی به علت استحکام بالای آلومینا از مولکول‌های آن اشباع نخواهد شد و واکنش صورت گرفته وابسته به نفوذ بلندبرد خواهد بود. با کاهش pH اسید و افزایش اسیدیته سیستم، سرعت واکنش هیدرولیز و تراکم افزایش یافته و در نتیجه در ابتدای واکنش، هسته زایی با سرعتی بالا شروع به پیشرفت می‌کند که محصول آن به وجود آمدن هسته های بسیار ریز و تقریبا پایدار اولیه است. مسئله‌ای که در مورد نمونه‌های با نرمالیته ۰/۱ و ۱ دیده نشد [4,32] در واقع در این نمونه‌ها در ابتدا هسته‌های اولیه به خوبی تشکیل گردیدند اما به دلیل عدم تنظیم pH، جوانه‌های مذکور از بین رفته و سیلیس و آلومینا به صورت مجزا در سیستم باقی ماندند. مقایسه الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های فرآوری شده در محیطی با نرمالیته ثابت در دمای ۱۳۵۰ نشان داد که مشکل جدایش فازی و عدم تشکیل پیک‌های مولایت قوی در این نمونه ها همچنان وجود دارد. تشکیل پیک‌های ضعیف مولایت نیز حاکی از نفوذ آلومینا و سیلیس در دمای بالای عملیات حرارتی است. درنتیجه نقش نفوذ بسیار پررنگ‌تر از کاتالیست می‌باشد. همان‌طور که در تصاویر ٦ تا ۹ مشاهده است، الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های اسیدی و بازی فرآوری شده در محیطی با نرمالیته‌های ثابت ۰/۱ و ۱ تفاوت قابل توجهی با یکدیگر ندارند.

شکل(۱۰)، الگوی پراش اشعه ایکس ذرات مولایت فرآوری شده در محیطی با pH=0 را نشان می‌دهد که به ترتیب در دماهای ۹۰۰، ۱۱۰۰، ۱۲۵۰، ۱۳۵۰ و ۱۵۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت عملیات حراراتی شده است. بر اساس نتایج ارائه شده در این شکل، ژل اسیدی کلسینه شده در دماهای ۹۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، ساختار آمورف خود را حفظ کرده است و نمونه نیازمند دمای بالاتری جهت تبلور فازهای سیلیس و آلومینا و نفوذ فازهای مذکور در یکدیگر به منظور جوانه زنی و رشد فاز مولایت می‌باشد. لذا با عبور از دمای ۱۱۰۰درجه سانتی‌گراد و پیش از دمای ۱۲۵۰درجه سانتی گراد به دمای مولایتی شدن رسیده و با

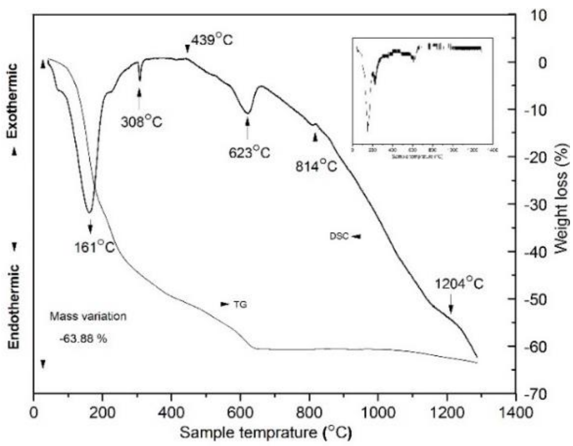
افزایش دمای عملیات حرارتی تا دمای ۱۲۵۰ درجه سانتی گراد، پیک‌های شارپ مولایت قابل مشاهده است. این در حالی است که همچنان تعدادی پیک مربوط به فاز $\alpha-Al_2O_3$ وجود دارد که در اثر افزایش دما طی تحول $\gamma-Al_2O_3$ تشکیل شده است، وجود دارد. فائق آمدن بر انرژی پیوندی و وادار کردن فاز مذکور به قرارگیری در کنار سیلیس و تشکیل مولایت نیاز به افزایش دما و دادن فرصت کافی می‌باشد که تقریبا با افزایش دمای عملیات حرارتی تا ۱۵۵۰درجه سانتی گراد تحقق یافته است. ؟ درنتیجه، تبلور نسبتا کامل مولایت برای نمونه W0 در دمای مذکور به وقوع پیوسته است. مولایت تشکیل شده در نمونه W0 در دمای ۱۲۵۰درجه سانتی‌گراد و ۱۳۵۰درجه سانتی‌گراد، دارای شبکه نیمه پایدار تتراگونال می‌باشد که با افزایش دمای عملیات حرارتی، تحول کامل گشته و مولایت پایدار اورتورومبیک شکل خواهد گرفت. در دماهای ۱۲۵۰، ۱۳۵۰ و ۱۵۵۰درجه سانتی‌گراد شدت پیک‌های کریستوبالیت و آلومینا درحال تغییر بوده و دچار افزایش و یا کاهش شده‌اند. شدت پیک‌هایی که با افزایش دمای عملیات حرارتی کاهش پیدا کرده‌اند و نیز فاز مورد نظری که در ساختار حل شده و تشکیل محلول جامد داده است را می‌توان ناشی از نفوذ مناسب آلومینا و سیلیس به صورت مناسب در یکدیگر دانست. اما پدیدار شدن و افزایش تعدادی از پیک‌های آلومینا و سیلیس در دمای بالاتر از ۱۳۵۰درجه سانتی‌گراد می‌تواند ناشی از جدایش موضعی در نمونه باشد.

احتمال می‌رود که در دمای مذکور، ذرات باقی‌مانده آلومینا و سیلیس که در دماهای پایین به صورت جوانه درآمده‌اند، در این دما به صورت بلوری رشد کنند. با افزایش دمای عملیات حرارتی تا بالای دمای ۱۳۵۰درجه سانتی‌گراد، پیک‌ها پهن‌تر شده که این مسئله می‌تواند حاکی از درشت شدن دانه‌های مولایت و تشکیل آگلومره‌های سخت از طریق تشکیل و رشد در هنگام پخت باشد. شکل(۱۱)، الگوی پراش اشعه ایکس نمونه مولایت فرآوری شده در محیطی با pH=13 را نشان می‌دهد که به ترتیب در دماهای ۱۱۰۰،۱۲۵۰،۱۳۵۰،۱۵۵۰ ، ۹۰۰درجه‌سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت عملیات حرارتی شده است. بر اساس نتایج ارائه شده در این شکل، ژل بازی کلسینه شده، نشان می‌دهد که در دماهای ۹۰۰ و۱۱۰۰درجه سانتی گراد، ساختار آمورف بوده و نمونه در حال تبدیلات فازی به خصوص انتقال‌های فازی آلومینا و تبدیل فازهای نیمه پایدار $\theta-Al_2O_3$ و $\gamma-Al_2O_3$ به فاز پایدار $\alpha-Al_2O_3$ می‌باشد. در حالی‌که در دمای ۱۲۵۰درجه سانتی گراد، تمام پیک‌های قوی $\alpha-Al_2O_3$ به همراه پیک‌های ضعیف و اولیه مولایت، ناشی از شروع تبلور مولایت و دمای مولایتی شدن است. پس از تشکیل جوانه‌های مولایت، بایستی دما و زمان در اختیار سیستم قرار گیرد تا پیک های ضعیف مولایت شروع به رشد کنند. با افزایش دما تا دمای ۱۳۵۰درجه سانتی گراد، فضا جهت رشد ترجیحی فاز مولایت به وجود آمده و جوانه‌های شکل گرفته در دمای پایین‌تر، فرصت رشد پیدا کرده و متبلور شده‌اند. فاز اصلی تشکیل شده در دمای ۱۱۰۰و ۱۲۵۰درجه سانتی‌گراد، آلومینا و سیلیس خواهد بود و برای تبلور کامل مولایت درون سیستم، به دمای بالاتری برای این نمونه نیاز است.

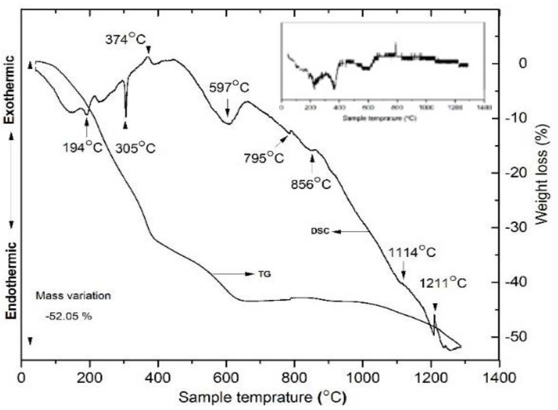
نتایج DSC-TGA به منظور تعیین نوع واکنش‌هایی که با افزایش دما در نمونه‌ها اتفاق می‌افتد آنالیز حرارتی DSC/TG انجام‌شد. بنابراین ذرات فرآوری شده حاوی با استفاده از شرایط نرمالیته ثابت و pH ثابت در محیط اسیدی و یا بازی، توسط آنالیز DSC/TG مورد بررسی قرار گرفتند. شکل های (۱۲ الی ۱۵) به ترتیب مربوط به نمودارهای DSC/TG نمونه‌های NA، NB، W13 و W0 می‌باشد. همچنین مشتق منحنی TG (DTG) در کنار نمودارهای DSC/TG رسم شده است. میزان کاهش وزن کلی برای نمونه های NA، NB، W13 و W0 به ترتیب ۶۳/۸۸، ۵۲/۰۵، ۸۸/۷۹ و ۵۳/۷۲ درصد می‌باشد.



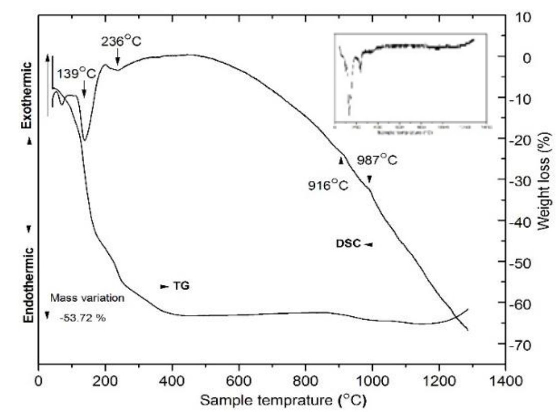
شکل ۱۲ نمودارهای DSC/TG/DTG مربوط به نمونه سنتز شده در محیط بازی با pH=13 (W13).



شکل ۱۳ نمودارهای DSC/TG/DTG مربوط به نمونه سنتز شده در محیط اسیدی یک نرمال (NA)



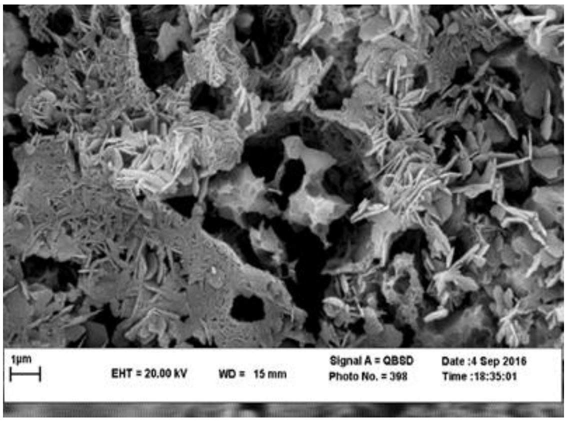
شکل ۱۴ نمودارهای DSC/TG/DTG مربوط به نمونه سنتز شده در محیط بازی یک نرمال (NB).



شکل ۱۵ نمودارهای DSC/TG/DTG مربوط به نمونه سنتز شده در محیط اسیدی با pH=0 (W_0)

طبق شکل (۱۲، ۱۳ و ۱۴)، منحنی TG نمونه‌ها شامل ۳ مرحله و مطابق شکل(۱۵) منحنی TG مربوط به نمونه W13 شامل پنج مرحله می‌باشد. نخستین مرحله کاهش وزن برای تمامی نمونه‌ها در محدوده ۱۰۰–۳۴۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد که منحنی TG در محدوده دمایی مذکور برای نمونه‌های NA، NB، W13 و W0 به ترتیب کاهش وزن ۲۶٪، ۴۷٪، ۶۶٪ و ۶۱٪ را نشان می‌دهد. این کاهش وزن در منحنی TG و رخ دادن واکنش‌های گرماگیر بر روی منحنی DSC در این محدوده دمایی را می‌توان به عوامل گوناگونی نسبت داد. تبخیر آب جذب شده به وسیله لایه سطحی ذرات، خروج آب (دی‌هیدراسیون) موجود در ساختار ژل تشکیل شده، خروج الکل و سایر مواد فرار و کاتالیست‌های باقیمانده نظیر آمونیاک و نیترات و تجزیه این کاتالیست ها در حین افزایش دما که به دلیل بسته بودن سیستم در ژل باقیمانده‌اند از جمله عوامل یادشده است. روند از دست دادن آب لایه‌های درونی تا دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد می‌تواند ادامه داشته باشد. همچنین، تغییرات وزنی هنگام دی‌هیدراسیون می‌تواند در میزان بازدهی مولایت در دماهای بالاتر موثر باشد. برخلاف نمونه‌های NA و NB که برای ثابت نگه داشتن نرمالیته مقدار مشخصی کاتالیست (۳ میلی‌لیتر) به آن‌ها افزوده شد، در نمونه‌های W0 و W13 به قدری کاتالیست اضافه گردید تا pH نمونه‌ها به صفر و سیزده برسد. بنابراین انتظار می‌رود که میزان کاتالیست در نمونه‌های W0 و W13 بیشتر از نمونه‌های NA و NB باشد. میزان وزن کاهش یافته تا دمای حدود ۳۵۰ درجه‌سانتی‌گراد برای نمونه‌های W0 و W13 حدود ۱۴ تا ۴۰ درصد بیشتر از نمونه‌های NA و NB بوده است. دومین مرحله کاهش وزن برای تمامی نمونه‌ها، با سرعت آهسته‌تری پیش رفته و منحنی‌های TG شیب ملایم‌تری دارند. محدوده دمایی این مرحله برای نمونه‌های NA و NB در بازه ۳۴۰ – ۶۱۰ درجه سانتی‌گراد و برای نمونه‌های W13 و W0 در حدود ۳۴۰–۴۰۰ درجه سانتی‌گراد بوده است. میزان کاهش وزن در این مرحله برای نمونه‌های NA و NB در حدود ۱۳٪ و ۱۷٪ و برای نمونه‌های W13 و W0 به ترتیب ۴٪ و ۲٪ است. کاهش وزن در این محدوده می‌تواند ناشی از هیدرولیز و اکسیداسیون گروه‌های آلی باقی‌مانده در ژل باشد. پیک‌های گرمازای ضعیف در نزدیکی دمای ۳۸۰ و ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب برای نمونه‌های NB، NA و W13 و پیک پهن

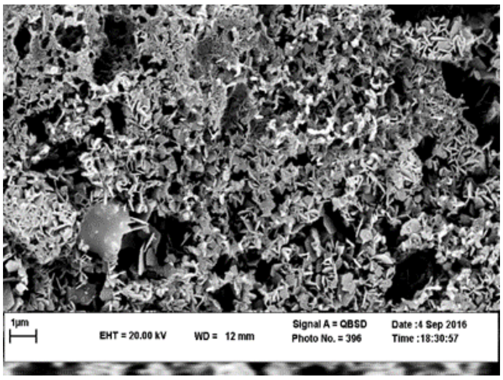
در محدوده دمایی ۴۲۰-۴۴۵ درجه سانتی گراد می‌تواند مربوط به حذف گروه‌های OR واکنش نکرده و اکسیداسیون مواد آلی باشد. البته شیب ملایم کاهش وزن در این محدوده دمایی می‌تواند ناشی از ساختار کانال مانند مولایت باشد که سبب حبس شدن حلال در کانال می‌شود و حبس آن در دماهای بالاتر می‌تواند با ایجاد تخلخل بسته همراه باشد. در سومین مرحله، تغییرات اندکی در وزن ماده به وجود می‌آید به نحوی که می‌توان از این تغییرات چشم پوشی کرد. تغییرات یادشده برای نمونه‌های NA، NB، W13 و W0 به ترتیب در محدوده دمایی ۶۰۰-۱۴۰۰، ۶۰۰-۱۱۰۰ ، ۴۰۰-۶۰۰ و ۴۰۰-۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به وقوع پیوسته است. این رفتار می‌تواند ناشی از فرآیند آرام سازی (relaxation) ساختاری پیش از فرآیند بلورسازی باشد. به عنوان مثال، برای نمونه‌های W13 و W0 پس از دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، پیک‌هایی عریض همراه با مقداری افزایش وزن در منحنی TG قابل مشاهده است که نشانگر آغاز فرآوری است. به عبارت دیگر تلفات کمتر جرمی در دمای بالاتر از ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد که تبلور مولایت از طریق آرایش مجدد در فاز آمورف شکل می‌گیرد. پیک گرمازا در محدوده دمایی ۸۰۰-۹۰۰ درجه سانتی‌گراد برای نمونه W0 نشان می‌دهد که واکنشی بین η-Al_2O_3 و فاز آمورف سیلیس قبل از کریستالیزاسیون وجود داشته است. همچنین پیک کوچک گرمازا در حدود دمای ۹۰۰-۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد برای نمونه‌های W13 و W0 که مربوط به نمونه‌های فرآوری شده در محیطی با pH ثابت می‌باشد به انتقالات فازی از η-Al_2O_3 به θ-Al_2O_3 یا تشکیل فازهای اسپینل نسبت داده شده است. احتمال تشکیل فاز اسپینل برای نمونه های NA و NB در محدوده دمایی ۸۰۰-۹۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. شکل پیک‌ها و دمای تشکیل فازهای انتقالی به شدت وابسته به همگنی ترکیبات Al-Si در ژل می‌باشد و منطقه غنی از آلومینا از طریق تبدیل فاز اسپینل Al-Si در دمای بالاتر به مولایت اورتورومبیک ایجاد می‌شود. پیک پهن در نمونه W13، در حدود دمای ۱۱۰۰درجه سانتی‌گراد تشکیل فازهای واسطه (انتقالی) و تشکیل باندهای Al-O-Si و کریستالیزاسیون مولایت و نیز احتمال تبدیل γ-Al_2O_3 را به فازهای انتقالی دیگر آلومینا نشان می‌دهد. علت بالاتر بودن دمای کریستالیزاسیون در نمونه‌های W13 و W0 احتمالا برای تشکیل فاز اسپینل می‌باشد که باعث تعویق مولایتی شدن می‌شود. پیک گرمازای تشکیل اسپینل معمولا با پیک مربوط به تشکیل فاز مولایت هم پوشانی دارد. درواقع شکل‌گیری فاز اسپینل و مولایت هم‌زمان بوده و در نمودار DSC با یک پیک گرمازا ظاهر می‌شود که روی هم افتادگی پیک‌های گرمازا در این محدوده دمایی نشان‌دهنده یک واکنش دو مرحله ای است.



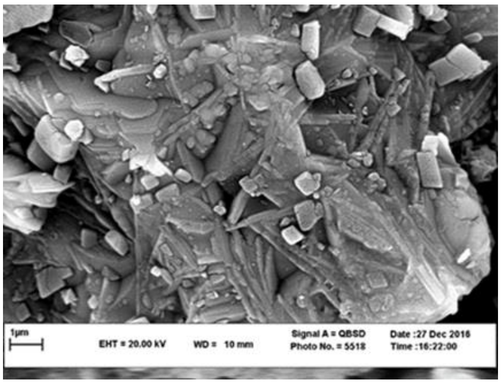
شکل ۱۶ نمونه سنتز شده در دمای ۱۲۵۰ درجه‌سانتی‌گراد در محیط بازی با نرمالیته یک

نتایج SEM تصاویر(۱۶ الی ۲۲) مربوط به بخشی از نتایج و مطالعات آنالیز SEM ذرات فرآوری شده و عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف می‌باشد. شکل(۱۶) نمونه سنتز شده در دمای ۱۲۵۰ درجه‌سانتی‌گراد در محیط بازی با نرمالیته یک ، شکل (۱۷) نمونه سنتز شده در دمای ۱۳۵۰ درجه‌سانتی‌گراد در محیط بازی با نرمالیته یک و شکل (۱۸)، نمونه سنتز شده در دمای ۱۵۵۰ درجه‌سانتی‌گراد در محیط بازی با نرمالیته یک را نشان می‌دهد. با توجه به اینکه نتایج به دست آمده از آنالیز XRD نمونه‌های تهیه شده در حضور اسید و باز در شرایط نرمالیته ثابت مشابه بود، صرفا ریزساختار نمونه‌های بازی مورد بررسی قرار گرفت. از مقایسه تصاویر یادشده و الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های مربوطه می‌توان به این نتیجه رسید که مورفولوژی صفحه‌ای موجود در نمونه‌های تهیه شده در pH بازی با نرمالیته ثابت، مربوط به ذرات آلومینا می‌باشد که رشد این صفحات با

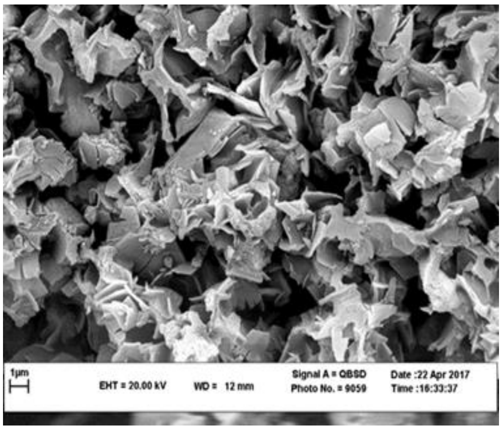
افزایش دما کاملا مشهود است. تصاویر(۱۹ و۲۰) تصاویر SEM نمونه‌های فرآوری شده در دمای ۱۲۵۰ و ۱۵۵۰ درجه- سانتی‌گراد در محیط اسیدی با pH=0 است. تصاویر ۲۱ و ۲۲ نیز مربوط به نمونه‌های فرآوری شده در دمای ۱۳۵۰ و ۱۵۵۰ درجه سانتی گراد در محیط بازی با pH=13 می‌باشد.



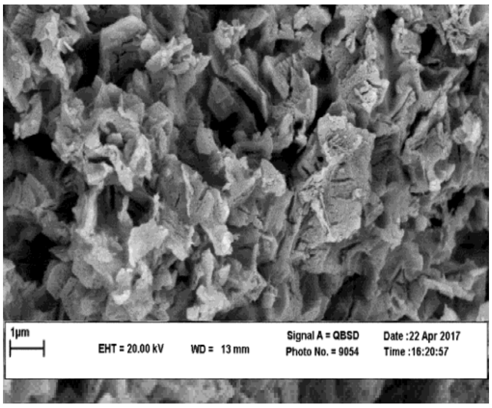
شکل ۱۷ نمونه سنتز شده در دمای ۱۳۵۰ درجه‌سانتی‌گراد در محیط بازی با نرمالیته یک.



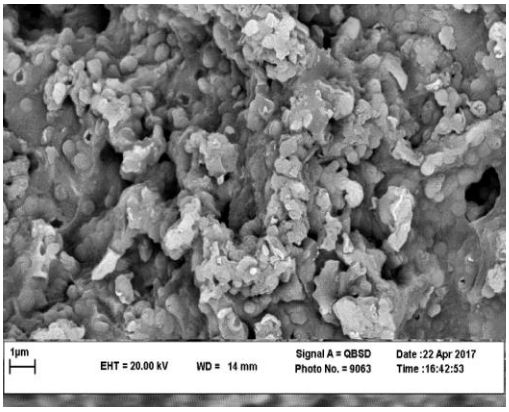
شکل ۱۸ نمونه سنتز شده در دمای ۱۵۵۰ درجه سانتی گراد در محیط بازی با نرمالیته یک.



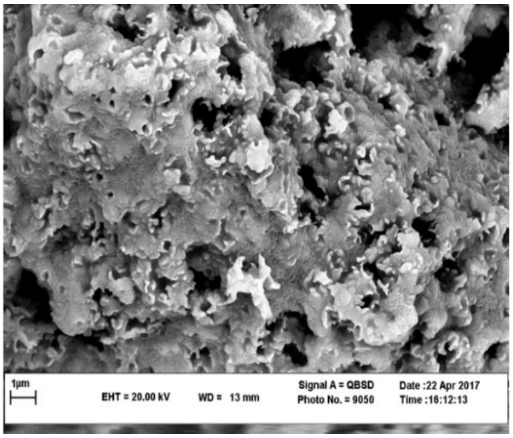
شکل۱۹ نمونه سنتز شده در دمای ۱۲۵۰ درجه‌سانتی‌گراد در محیط اسیدی با pH=0 (W0)



شکل۲۰ نمونه سنتز شده در دمای ۱۵۵۰ درجه‌سانتی‌گراد در محیط اسیدی با pH=0 (W0).



شکل۲۱ نمونه سنتز شده در دمای ۱۳۵۰ درجه‌سانتی‌گراد در محیط اسیدی با pH=13 (W13).



شکل ۲۲ نمونه سنتز شده در دمای ۱۵۵۰ درجه‌سانتی‌گراد در محیط بازی با pH=13 (W13)

همان‌گونه که در تصاویر قابل مشاهده است، نمونه‌های تهیه شده در pH اسیدی مورفولوژی مولایت صفحه‌ای دارند درحالی‌که فرآوری در محیط بازی منجر به تشکیل ذرات مولایت با مورفولوژی کروی می‌گردد. ذرات مولایت سنتز شده در محیط بازی، توزیع نسبتا یکنواختی داشته و دارای ساختار فشرده می‌باشد. با افزایش دما فشردگی مذکور افزایش پیدا کرده و ذرات کوچک‌تر و یکنواخت‌تر می‌شوند. کوچک‌شدن و یکنواخت‌شدن ذرات گواهی بر بلوری شدن هرچه بیشتر فاز مولایت درون ساختار می‌باشد. همچنین اتصال ذرات به یکدیگر می‌تواند به مکانیزم های نفوذی تشکیل ذرات در فرآیند سل ژل و در حین عملیات حرارتی پس از آن مرتبط شود. با توجه به نتایج XRD و تصاویر SEM نمونه فرآوری شده در محیط اسیدی با pH ثابت علاوه بر وجود ذرات مولایت با مورفولوژی صفحه‌ای، بلورهای کوچک آلومینا نیز در ساختار مشاهده می‌شود که به صورت جوانه‌زنی هتروژن عمل کرده و باعث رشد بلورهای آلومینا می‌شود. Kleebe و همکارانش، سرامیک مولایتی تهیه شده به روش سل ژل را بدون اعمال فشار در دماهای ۱۶۰۰ تا ۱۷۰۰ درجه‌سانتی‌گراد به مدت ٤ ساعت عملیات حرارتی کرد. نتایج تحقیقات آن‌ها نشان داد که فاز شیشه در محل تقاطع دانه ها و در طول اتصالات دو دانه وجود دارد که با افزایش دمای پخت، میزان آلومینا در دانه‌های مولایت و شیشه به اثبات رسیده است. این پدیده به علت انتقال فاز سیلیس از داخل ساختمان مولایت به داخل شیشه و حل مقدار کمی مولایت داخل شیشه بود که در این حالت ترکیب مولایت بدون تغییر بوده اما میزان آلومینا در فاز شیشه افزایش یافته است[43,44]. در نمونه فرآوری شده در محیط اسیدی با pH ثابت، هنگامی که ساختار ژل به هنگام سرد شدن از ذرات آلومینا اشباع می‌شود بلورهای آلومینا رسوب کرده و به صورت آزاد جدا می‌شوند[45-51].

نتیجه گیری

در این پژوهش ذرات مولایت با استفاده از منابع آلومینا و سیلیس به روش سل ژل فرآوری شد. نتایج حاصل از پراش اشعه ایکس نشان داد که مقدار اسید در نرمالیته۰/۱ و ۱ تاثیری بر روی الگوی به دست آمده از پراش اشعه ایکس ندارد. در مورد نمونه‌های فرآوری شده در محیط بازی تفاوت‌هایی دیده می‌شود اما نتیجه نهایی مطلوب نبود. این امر ناشی از عدم تنظیم pH در سیستم بوده و هرچه دما افزایش پیدا کند، در این نمونه‌ها اثر کاتالیست کمرنگ‌تر شده و صرفا نفوذ، نقش اصلی را ایفا می‌کند. با ثابت نگه داشتن pH در مقادیر صفر و سیزده شرایط تغییر کرده و با افزایش دمای عملیات حرارتی، نمونه‌ها از حالت آمورف به بلوری تبدیل شدند. همچنین جوانه‌هایی که در دماهای ۹۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد تشکیل شده بودند، رشد کرده و در دمای ۱۲۵۰ و ۱۳۵۰ الگوی تقریبا خالصی از مولایت به دست می-آید. شکل پیک‌ها و دمای تشکیل فازهای انتقالی در نمودارهای DSC/TG به شدت وابسته به همگنی ترکیبات Al-Si در ژل می‌باشد. با توجه به تصاویر SEM، نمونه‌های تهیه شده در pH اسیدی، مورفولوژی مولایت صفحه‌ای دارند درحالی‌که فرآوری در محیط بازی منجر به تشکیل ذرات مولایت با مورفولوژی کروی گردید. همچنین با توجه به نتایج XRD و تصاویر SEM نمونه فرآوری شده در محیط اسیدی با pH ثابت، علاوه بر وجود ذرات مولایت با مورفولوژی صفحه‌ای، بلورهای کوچک آلومینا نیز در ساختار مشاهده شد. بلورهای کوچک یادشده به صورت جوانه زنی هتروژن عمل کرده و منجر به رشد بلورهای آلومینا شد. مورفولوژی صفحه‌ای در نمونه‌های تهیه شده در pH بازی با نرمالیته ثابت نیز متعلق به ذرات آلومینا بود. به صورت کلی، در بین نمونه‌های اسیدی و بازی با pH ثابت نیز، نمونه‌های اسیدی عملکرد بهتری را از خود نشان دادند.

مراجع

1. T.-y. Chen, P. Somasundaran, "Preparation of novel core-shell nanocomposite particles by controlled polymer bridging", *J. Am. Ceram*. Soc, Vol. 81, pp.140-144, (1998).

2. X.Y. Kong, Z.L. Wang, J. Wu, "Rectangular Single- Crystal Mullite Microtubes, Advanced Materials", Vol.15,

pp. 1445-1449, (2003).

3. D.X. Li, W.J. Thomson, "Tetragonal to orthorhombic transformation during mullite formation, *Journal of materials research*", Vol.6, pp. 819-824, (1991).
4. H. Schneider, K. Okada, "Mullite and mullite ceramics", John Wiley & Sons, (1994).
5. P. Dokko, J.A. Pask, K. Mazdiyasni, "High- Temperature Mechanical Properties of Mullite Under Compression", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 60, pp. 150-155, (1977).
6. C.B. Carter, M.G. Norton, "Ceramic materials: science and engineering", Springer Science & Business Media, (2007).
7. F. Griggio, E. Bernardo, P. Colombo, G. Messing, "Kinetic studies of mullite synthesis from alumina nanoparticles and a preceramic polymer", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 91, 2529-2533, (2008).
8. B. Kanka, H. Schneider, "Aluminosilicate fiber/mullite matrix composites with favorable high-temperature properties", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 20, pp. 619-623, (2000).
9. K. Moritz, R. Herbig, T. Damjanović, C. Argirusis, G. Borchardt, "Development of mullite and mullite/Al_2O_3 precursor sols for electrophoretic deposition of oxidation protection coatings", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 350, pp.1321, (2009).
10. N.H. Golshan, B.E. Yekta, V. Marghussian, "Crystallization and optical properties of a transparent mullite ass ceramic, " *Optical Materials*, Vol. 34, pp. 596-599, (2012).
11. I.A. Aksay, D.M. Dabbs, M. Sarikaya, "Mullite for structural, electronic, and optical applications", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 74, pp. 2343-2358, (1991).
12. Y. Zhang, Y. Ding, J. Gao, J. Yang, "Mullite fibres prepared by sol–gel method using polyvinyl butyral", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 29, pp. 1101-1107, (2009).
13. J. Leivo, V. Meretoja, M. Vippola, E. Levänen, P. Vallittu, T.A. Mäntylä, "Sol–gel derived aluminosilicate coatings on alumina as substrate for osteoblasts", Acta biomaterialia, Vol. 2, pp. 659-668, (2006).
14. J.A. Haynes, M.J. Lance, K.M. Cooley, M.K. Ferber, R.A. Lowden, D.P. Stinton, "CVD Mullite Coatings in High- Temperature, High- Pressure Air–H_2O", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 83, pp. 657-659, (2000).
15. L.S. Cividanes, T.M. Campos, L.A. Rodrigues, D.D. Brunelli, G.P. Thim, "Review of mullite synthesis routes by sol–gel method", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 55, pp. 111-125, (2010).
16. K. Okada, N. ŌTsuka, J. Ossaka, "Characterization of Spinel Phase Formed in the Kaolin- Mullite Thermal Sequence", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 69, pp. 251-253, (1986).
17. O. Burgos- Montes, R. Moreno, M.T. Colomer, J.C. Farinas, "Synthesis of mullite powders through a suspension combustion process", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 89, pp. 484-489, (2006).
18. I. Buljan, C. Kosanović, D. Kralj, "A novel synthesis of nano-sized mullite from aluminosilicate precursors", *Journal of alloys and compounds*, Vol. 509, pp. 8256-8261, (2011).

19. J. Leivo, M. Lindén, J.M. Rosenholm, M. Ritola, C.V. Teixeira, E. Levänen, T.A. Mäntylä, "Evolution of aluminosilicate structure and mullite crystallization from homogeneous nanoparticulate sol–gel precursor with organic additives", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 28, pp.1749-1762, (2008).
20. I. Low, R. McPherson, "The origins of mullite formation", *Journal of materials science*, Vol. 24, pp.926-936, (1989).
21. D.W. Hoffman, R. Roy, S. Komarneni, "Diphasic Xerogels, A New Class of Materials: Phases in the System Al_2O_3- SiO_2", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 67, pp. 468-471, (1984).
22. F. Mizukami, K. Maeda, M. Toba, T. Sano, S.-i. Niwa, M. Miyazaki, K. Kojima, "Effect of organic ligands used in sol-gel process on the formation of mullite", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 8, pp. 101-106, (1997).
23. T.C. de Oliveira, C.A. Ribeiro, D.D. Brunelli, L.A. Rodrigues, G.P. Thim, "The kinetic of mullite crystallization: Effect of water content", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 356, 2980-2985, (2010).
24. W.G. Fahrenholtz, S.L. Hietala, P. Newcomer, N.R. Dando, D.M. Smith, C.J. Brinker, "Effect of physical structure on the phase development of aluminosilicate gels", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 74, pp. 2393-2397, (1991).
25. J.-E. Lee, J.-W. Kim, Y.-G. Jung, C.-Y. Jo, U. Paik, "Effects of precursor pH and sintering temperature on synthesizing and morphology of sol–gel processed mullite", *Ceramics international*, Vol. 28, 935-940, (2002).
26. J.C. Huling, G.L. Messing, "Epitactic nucleation of spinel in aluminosilicate gels and its effect on mullite crystallization", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 74, pp. 2374-2381, (1991).
27. E. Tkalcec, H. Ivankovic, R. Nass, H. Schmidt, "Crystallization kinetics of mullite formation in diphasic gels containing different alumina components", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 23, pp. 1465-1475, (2003).
28. A.K. Chakravorty, "Effect of pH on 980 C spinel phase-mullite formation of Al_2O_3-SiO_2 gels", *Journal of materials science*, Vol. 29, pp. 1558-1568, (1994).
29. D. Cassidy, J. Woolfrey, J. Bartlett, B. Ben-Nissan, "The effect of precursor chemistry on the crystallization and densification of sol-gel derived mullite gels and powders", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 10, pp. 19-30, (1997).
30. G. Anilkumar, U. Hareesh, A. Damodaran, K. Warrier, "Effect of seeds on the formation of sol-gel mullite", *Ceramics international*, Vol. 23, pp. 537-543, (1997).
31. M. Bartsch, B. Saruhan, M. Schmücker, H. Schneider, "Novel Low- Temperature Processing Route of Dense Mullite Ceramics by Reaction Sintering of Amorphous SiO_2- Coated γ- Al_2O_3 Particle Nanocomposites", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 82, pp. 1388-1392, (1999).
32. H. Schneider, S. Komarneni, "Mullite", John Wiley & Sons, pp. 71-140, (2006).
33. H. Schneider, D. Voll, B. Saruhan, J. Sanz, G. Schrader, C. Rüscher, A. Mosset, "Synthesis and structural characterization of non-crystalline mullite precursors", *Journal of non-crystalline solids*, Vol. 178, pp. 262-

271, (1994).

34. H. Kozuka, M. Kajimura, T. Hirano, K. Katayama, Crack-free, "Thick ceramic coating films via non-repetitive dip-coating using polyvinylpyrrolidone as stress-relaxing agent", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 19, pp. 205-209, (2000).
35. K. Kajihara, T. Yao, "Macroporous morphology of the titania films prepared by a sol-gel dip-coating method from the system containing poly (ethylene glycol). III. Effect of chemical additives", *Journal of sol-gel science and technology*, Vol. 16, pp. 257-266, (1999).
36. K. Kajihara, K. Nakanishi, "Macroporous morphology of titania films prepared by sol-gel dip-coating method from a system containing poly (ethylene glycol) and poly (vinylpyrrolidone) ", *Journal of Materials Research*, Vol. 16, pp. 58-66, (2001).
37. M. Yoshida, P.N. Prasad, "Sol− gel-processed SiO_2/TiO_2/poly (vinylpyrrolidone) composite materials for optical waveguides", Chemistry of materials, Vol.8, pp. 235-241, (1996).
38. J. Wu, H. Lin, J.-B. Li, X.-B. Zhan, J.-F. Li, "Fabrication and characterization of electrospun mullite nanofibers", *Materials Letters*, Vol. 63, 2309-2312, (2009).
39. K. MacKenzie, R. Meinhold, J. Patterson, H. Schneider, M. Schmücker, D. Voll, "Structural evolution in gel-derived mullite precursors", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 16, 1299-1308, (1996).
40. M.M. Pereira, L.L. Hench, "Mechanisms of hydroxyapatite formation on porous gel-silica substrates", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol.7, pp. 59-68, (1996).
41. T.J. Webster, C. Ergun, R.H. Doremus, R.W. Siegel, R. Bizios, "Enhanced functions of osteoblasts on nanophase ceramics", *Biomaterials*, Vol. 21, pp. 1803-1810, (2000).
42. J. Cihlář, "Hydrolysis and polycondensation of ethyl silicates. 1. Effect of pH and catalyst on the hydrolysis and polycondensation of tetraethoxysilane (TEOS) ", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 70, pp. 239-251, (1993).
43. H.-J. Kleebe, G. Hilz, G. Ziegler, "Transmission electron microscopy and electron energy-loss spectroscopy characterization of glass phase in sol-gel-derived mullite", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 79, pp. 2592-2600, (1996).
44. D. Suttor, H.-J. Kleebe, G. Ziegler, "Formation of mullite from filled siloxanes", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 80, pp. 2541-2548, (1997).
45. F. Kermani, S.M. Beidokhti, F. Baino, Z. Gholamzadeh-Virany, M. Mozafari, S. Kargozar, "Strontium-and cobalt-doped multicomponent mesoporous bioactive glasses (MBGS) for potential use in bone tissue engineering applications", *Materials*, Vol. 13, pp. 1-20, (2020).
46. S. Shorvazi, F. Kermani, S. Mollazadeh, A. Kiani-Rashid, S. Kargozar, A. Youssefi, "Coating Ti6Al4V substrate with the triple-layer glass-ceramic compositions using sol–gel method; the critical effect of the composition of the layers on the mechanical and in vitro biological performance", *J. Sol. Gel Sci. Technol.*, Vol. 94, pp.743-753, (2020).

47. F. Kermani, S. Kargozar, Z. Tayarani-Najaran, A. Yousefi, S.M. Beidokhti, M. H. Moayed, "Synthesis of nano HA/βTCP mesoporous particles using a simple modification in granulation method", *Mater. Sci. Eng*. C, Vol. 96, pp. 859-871, (2019).

48. F. Kermani, A. Gharavian, S. Mollazadeh, S. Kargozar, A. Youssefi, J. Vahdati Khaki, "Silicon-doped calcium phosphates; the critical effect of synthesis routes on the biological performance", *Materials Science & Engineering C*, Vol. 111, pp.110828, (2018).

49. F. Kermani, S. Mollazadeh, S. Kargozar, J. Vahdati Khakhi, "Solution combustion synthesis (SCS) of theranostic ions doped biphasic calcium phosphates; kinetic of ions release in simulated body fluid (SBF) and reactive oxygen species (ROS) generation", *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 118, pp. 111533, (2021).

50. Faezeh Darvishian Haghighi, Sahar Mollazadeh Beidokhti, Zahra Tayarani Najaran, Samaneh Sahebian Saghi, "Highly improved biological and mechanical features of bioglass-ceramic/ gelatin composite scaffolds using a novel silica coverage", *Ceramics International*, Vol. 47, pp. 14048-14061, (2021).

۵۱. مائده نوری ها، سارا شوروزی، سحر ملازاده بیدختی، علیرضا کیانی رشید،"بررسی روند تبلور ترکیبات آلومیناسیلیکاتی در سیستم SiO_2-Al_2O_3 "، نشریه مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه فردوسی مشهد (۱۳۹۸).